

# **JP62007622A2: PRODUCTION OF SILICA SOL HAVING EXTREMELY FINE GRAIN DIAMETER**

Derwent Title: Prod'n. of silica sol of microscopic particle dia. - by reacting aq. colloid of active silicic acid with alkali metal silicate, acid is added and sol is concentrated [\[Derwent Record\]](#)

Country: **JP** Japan  
Kind: **A** (See also: [JP04055127B4](#) )

Inventor: **WATABE YOSHITANE;**  
**ANDO MIKIO;**  
**KAGAMIMIYA TSUTOMU;**

Assignee: **NISSAN CHEM IND LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: **1987-01-14 / 1985-07-04**

Application Number: **JP1985000147365**

IPC Code: Advanced: **[C01B 33/143](#); [C01B 33/148](#);**  
Core: **[C01B 33/00](#);**  
IPC-7: **[C01B 33/143](#);**  
**[C01B 33/148](#);**

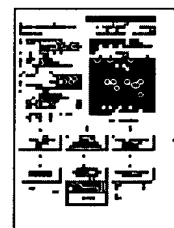
Priority Number: **1985-07-04 JP1985000147365**

Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce high-concn. stable silica sol in a simple process by allowing activated silicic acid to react with an alkaline metal silicate aq. soln. and thereafter adding acid, aging the mixture and condensing the obtained silica sol.

CONSTITUTION: (A) an aq. colloid soln. (2W5pH, 2W6wt% SiO<sub>2</sub>) of activated silicic acid is slowly added to an alkaline metal silicate aq. soln. (1.5W8wt% expressed in terms of SiO<sub>2</sub>) at 30W65°C in the sufficient stirring until SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (M is K and Na.) molar ratio reaches 20W40. (B) thereafter the reaction of the mixed liquid obtained by the above-mentioned (A) is completely finished at 30W65°C in the stirring. (C) after adding equivalent acid proportionate to 25W75% alkaline equivalent resulting from alkaline metal silicate contained in the reacted mixture liquid obtained by the above-mentioned (B) to the reacted mixture liquid, this reacted mixture liquid is aged at 30W65°C. (D) then the aimed silica sol is obtained by condensing silica sol obtained by the above- mentioned (C) with a fine porous membrane.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



[View Image](#)

1 page

**DELPHION**

No active trail

[Select OR](#)[Stop Tracking](#)[RESEARCH](#)[PRODUCTS](#)[INSIDE DELPHION](#)[Log Out](#)[Work Files](#)[Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)[Help](#)**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)View: Jump to: [Top](#)☒ [Email this to a friend](#)Title: **JP04055127B4: KYOKUSHORYUSHIKEISHIRIKAZORUNOSEIZOHO**Country: **JP Japan**Kind: **B4 Published Examined Patent Application** (See also: [JP62007622A2](#))[High Resolution](#)Inventor: **WATABE YOSHITANE;  
ANDO MIKIO;  
KAGAMYA TSUTOMU;**Assignee: **NISSAN CHEMICAL IND LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published /  
Filed: **1992-09-02 / 1985-07-04**Application  
Number: **JP1985000147365**IPC Code: **Advanced: C01B 33/143; C01B 33/148;  
Core: C01B 33/00;  
IPC-7: C01B 33/143;  
C01B 33/148;**ECLA Code: **None**Priority  
Number: **1985-07-04 JP1985000147365**INPADOC  
Legal Status: **None**      Get Now: [Family Legal Status Report](#)

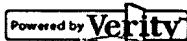
Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP62007622A2</a>	1987-01-14	1985-07-04	PRODUCTION OF SILICA SOL HAVING EXTREMELY FINE GRAIN DIAMETER
<input checked="" type="checkbox"/>	<b>JP04055127B4</b>	1992-09-02	1985-07-04	KYOKUSHORYUSHIKEISHIRIKAZORUNOSEIZOHO

2 family members shown above

Other: **CHEMABS 108(14)115113E DERABS C87-052875 JAPABS 110184C000130**

Abstract Info:

[Nominate this for the Gallery...](#)**THOMSON**

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平4-55127

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)9月2日

C 01 B 33/148  
33/1486971-4G  
6971-4G

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 極小粒子径シリカゾルの製造法

⑯ 特 願 昭60-147365

⑰ 公 開 昭62-7622

⑱ 出 願 昭60(1986)7月4日

⑲ 昭62(1987)1月14日

⑳ 発 明 者 渡 部 淑 男 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 安 藤 幹 夫 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 鏡 官 務 千葉県君津郡袖ヶ浦町北袖11番1 日産化学工業株式会社袖ヶ浦工場内

㉓ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

審 査 官 吉 村 康 男

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 a SiO<sub>2</sub>として1.5～8重量%のアルカリ金属珪酸塩水溶液に、pH 2～5、SiO<sub>2</sub>2～6重量%の活性珪酸の水溶性コロイド溶液を、SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O(但し、Mは前記アルカリ金属珪酸塩のアルカリ金属原子であるK又はNaを表す。)モル比が20～40となるまで30～65℃で充分な攪拌下に徐々に添加する工程

b a工程に引き続き、a工程により得られた反応混合液を30～65℃で攪拌下反応を完結せしめる工程

c b工程により得られた反応混合液に、該液中の前記アルカリ金属珪酸塩に由来するアルカリ当量の25～75%に相当する当量の酸を添加した後、得られた反応混合液を30～65℃で熟成する工程

d c工程により得られたシリカゾルを微細多孔性膜により濃縮する工程

を包含することを特徴とする安定な高濃度極小粒子径シリカゾルの製造法。

## ㉑ 発明の詳細な説明

## ㉒ 産業上の利用分野

本発明は、極小粒子径シリカゾルの製造方法の改良に関する。

本発明の極小粒子径シリカゾルのコロイド粒子は、アナリティカルケミストリー (Analytical chemistry) 第28巻第12号 (1956年) 第1981頁に記載のシアーズ (Sears) 滴定法によつてその径が3～7 $\mu$ mと測定される。このシリカゾルは活性が高いために、その性質が利用される種々の用途、例えば、金属表面処理剤、接着剤、結合剤、抄紙工程における填料保持剤、繊維処理剤等に用いられる。

## ㉓ 従来の技術

電子顕微鏡によつて測定される粒子径が5～10 $\mu$ mである小粒子径シリカゾルの製造法としては、米国特許第3711419号明細書に、SiO<sub>2</sub>1～7重量%のアルカリ金属シリケート水溶液に粒子径2 $\mu$ m以下の2～14重量%の酸性シリカゾルを25～35℃、25～50℃、50～90℃及び70～100℃で分割添加し、水を蒸発させることによりSiO<sub>2</sub>濃度19～36重量%のシリカゾルを得る方法が示されている。

㉔ 電子顕微鏡によつて測定される粒子径が5～10 $\mu$ mである小粒子径シリカゾルの他の方法として、特開昭38-110416号公報に酸性のシリカゾル水溶液を陰イオン交換樹脂で処理することにより得られる活性な中性シリカゾル水溶液を70℃以上

(2)

特公 平 4-55127

3

でアルカリ水溶液に、1分間当りに加えられる  $\text{SiO}_2$  とアルカリ水溶液中のアルカリとのモル比  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  が10以下となる速度で加え、限外濾過で濃縮することによりシリカゾルを得る方法が示されている。

粒子径が2～5 $\mu\text{m}$ である極小粒子径シリカゾルの製造法としては、米国特許第3714064号明細書に、アルカリ金属シリケート水溶液に粒子径5 $\mu\text{m}$ 以下の  $\text{SiO}_2$  5～10重量%の酸性シリカゾルを66℃以下で水を蒸発させながら添加することにより  $\text{SiO}_2$  濃度10～25重量%のシリカゾルを得る方法が示されている。

発明が解決しようとする問題点

上記米国特許第3714119号明細書に記載の方法及び米国特許第3714064号明細書に記載の方法では、高濃度シリカゾルを得るための濃縮に水の蒸発法が用いられ、多大の熱エネルギーを要し工業的生産方法として効率的でない。上記特開第58-110416号公報に記載の方法では、水の蒸発のための熱エネルギーは要しないが、酸性のシリカゾルを陰イオン交換樹脂で処理する工程を要し、またこの方法で得られたシリカゾルの安定性も充分でない。上記米国特許第3714064号明細書に記載の方法により得られたシリカゾルも高濃度では安定性が充分でない。

シリカゾルは一般に、 $\text{SiO}_2$  濃度が高い程、また、粒子径が小さい程安定性に乏しくなる。シリカゾルの粒子径が7～8 $\mu\text{m}$ より小さいと、電子顕微鏡によつて粒子径を正しく測定することが困難である。また、一般にシリカゾルの粒子径は、BET法により比表面積を測定し、その値から換算して求められるが、BET法はシリカゾルの乾燥体について測定が行われるために、極小粒子径シリカゾルの場合には、乾燥時に粒子間の結合が起り、シリカゾル中に現実分散している形態の粒子の比表面積よりも小さい値として測定されるから正しい値として測定されない。これに対し、シアーズ滴定法による粒子径の測定は、シリカゾル中に分散されている状態のコロイダル粒子について行われるために、この方法によれば正しい粒子径が求められるが、その粒子径は必ずしも安定性と関連づけることができない。

シリカゾルの粒子径を測定する別の方法として、ジャーナルオブケミカルフィジックス

4

(Journal of Chemical Physics) 第57巻11号(1972年)第4814頁に記載の動的光散乱法・準弾性レーザー光散乱法(以下、レーザー散乱法という。)も適切な方法であることが見出されたが、

5 この方法による測定値と、シアーズ滴定法による測定値とは一般に一致しない。粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以上であるシリカゾルについて、電子顕微鏡による方法、シアーズ滴定法、BET法及びレーザー散乱法による粒子径測定値を対比すると、電子顕微鏡による方法で球状粒子であるにもかかわらず、レーザー散乱法による測定粒子径の値がシアーズ滴定法又はBET法による測定粒子径の数倍にも達するものがあり、これはコロイダルシリカ粒子が液中で2箇以上凝集したマイクロ凝集体を形成しているためと考えられ、この傾向は粒子径が小さくなる程大きい。従つて、シアーズ滴定法による測定粒子径とレーザー散乱法による測定粒子径の比が1に近くなる程、コロイダルシリカ粒子は液中で個々に独立して分散していると言える。

10 上記マイクロ凝集しているシリカゾルは、安定性に乏しく、従つて、シリカゾルの安定性については、シアーズ滴定法による測定粒子径が同一でも、この値に対するレーザー散乱法による測定粒子径の値の比(以下、粒子径分散度という。)が1に近い程安定性が高いと評価でき、また、上記従来法による安定性に乏しい粒子径5～10 $\mu\text{m}$ のシリカゾル、或いは粒子径2～5 $\mu\text{m}$ のシリカゾルは、上記粒子径分散度が4～5であることが見出された。

15 本発明の目的は、シアーズ滴定法による測定粒子径が3～7 $\mu\text{m}$ であつて、上記粒子径分散度が1.6以下である高濃度でも安定なシリカゾルを簡単な工程により、かつエネルギー消費の少ない工程によつて効率よく製造する方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明のシリカゾルの製造法は、下記a、b、c及びd工程を包含することを特徴とする。

20 a  $\text{SiO}_2$  として1.5～8重量%のアルカリ金属珪酸塩水溶液に、pH 2～4、 $\text{SiO}_2$  2～6重量%の活性珪酸の水性コロイド溶液を、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (但し、Mは前記アルカリ金属珪酸塩のアルカリ金属原子であるK又はNaを表わす。)モル比が20～40となるまで30～65℃で充分な攪拌下に

(3)

特公 平 4-55127

5

6

徐々に添加する工程

b a工程に引き続き、a工程により得られた反応混合液を30～65℃で攪拌下反応を完結せしめる工程

c b工程により得られた反応混合液に、該液中の前記アルカリ金属珪酸塩に由来するアルカリ当量の25～75%に相当する当量の酸を添加した後、得られた反応混合液を30～65℃で熟成する工程

d c工程により得られたシリカゾルを微細多孔性膜により濃縮する工程

本発明のa工程に用いられるアルカリ金属珪酸塩水溶液は、アルカリ金属珪酸塩を水に溶解させることによつて容易に得られる強アルカリ性の液である。アルカリ金属珪酸塩は、カリウム又はナトリウム等の珪酸塩であり、これらは $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、Mは前記に同じであり、以下も同様である。)モル比が異なる種々のものが知られているが、水に溶解させたとき完全な溶液が得られるものが好ましく、通常上記モル比として1～4.5程度のものが用いられる。また、これら用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、シリカゾルをゲル化せしめるような不純物を含有しないものが好ましく、純度が高ければ市販工業製品で充分である。特に安価に入手し得る高純度のモル比2～4程度の珪酸ナトリウムが好ましい。

本発明のa工程に用いられる活性珪酸の水性コロイド溶液は、溶解珪酸及び粒子径 $2\text{m}\mu$ 以下の珪酸の低重合粒子が水中に共存する酸性の液である。この液は反応活性が高く、従つてまた不安定でもあり、本発明に用いられるものとしては製造直後のものが好ましい。上記活性珪酸の水性コロイド溶液は、前記の如きアルカリ金属珪酸塩の希薄水溶液からアルカリ金属イオンを除去することにより、例えば、通常の水素型陽イオン交換樹脂で上記アルカリ金属珪酸塩の希薄水溶液を処理することにより容易に得られる。

本発明のc工程に用いられる酸としては、無機酸、有機酸のいずれでもよいが、純度の高い市販工業製品の硫酸、塩酸、硝酸等が好ましく、特に反応容器がステンレス鋼製のときは硫酸が好ましい。これら用いられる酸は2～20%程度の水溶液であるものが更に好ましい。

本発明のd工程に用いられる微細多孔性膜は、

通常コロイド粒子の分散液の濃縮に用いられる市販工業製品でよく、孔径として $2\text{m}\mu$ 以下の限外ろ過膜が好ましい。本発明のa工程～d工程には、耐酸性及び耐アルカリ性の反応容器、強力攪拌機、温度制御装置、定量ポンプ等を備えた通常の製造装置を用いることができる。

作 用

本発明のa工程は、珪酸の重合反応を起させてシリカの微細な核粒子を析出させた後、この核粒子の周りに更に珪酸を反応沈着させることによりシリカ粒子を成長させ、ほぼ球形の径が揃つた3～7 $\text{m}\mu$ 程度のシリカ粒子を水中に生成せしめる工程である。

本発明のb工程は、a工程で得られた反応混合液中の未反応珪酸及び未成長シリカ粒子を消失せしめるための反応完結工程である。

本発明のc工程は、b工程で得られた反応混合液から安定なシリカゾルをつくるための工程である。このc工程で行なわれる酸の添加をそれに替つてa工程又はb工程で行なつたり或いはその中間で行なうと反応混合液の安定性が失なわれ、場合によつてはゲル化が起ることもある。c工程での酸の添加によつて、反応混合液中に存するアルカリを中和して塩を生成せしめると共に、所定粒径のコロイダルシリカの安定化のためのアルカリのみを残存せしめることができる。従つて、c工程での酸の添加により、この残存アルカリと液中シリカのモル比が $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ として30～100に調節される。

本発明のd工程は、c工程によつて得られた低濃度のシリカゾルを高濃度の安定な製品シリカゾルにするために、微細多孔性膜を通して水と共に、製品シリカゾル中に残存してはゾルの安定化に妨げとなる量のアルカリ金属イオン及び酸根を除去するための工程である。d工程によつて得られたシリカゾルは安定なゾルであるから、そのまま製品として前記各種用途に使用できる他、更にこのゾルには各種の変成を施すこともできる。

本発明の製造法は、径が3～7 $\text{m}\mu$ でかつ揃つているコロイダルシリカ粒子からなる高濃度かつ安定なゾルを効率よくつくるために、a工程～d工程において更に条件を必要とする。a工程に用いられるアルカリ金属珪酸塩の水溶液は、 $\text{SiO}_2$ 濃

(4)

特公 平 4-55127

7

8

度として1.5重量%以下では液中に存するアルカリが不足し、かかる液に活性珪酸の水性コロイド溶液を添加しても充分なシリカ粒子の成長が起らず、また $\text{SiO}_2$ 濃度8重量%以上の液を用いるとc工程において添加すべき酸の量が増大し、この多量の酸を添加するとシリカゾル中に高濃度に塩が生成するためにゾルの安定性が低下する。塩の濃度を低下させるためにシリカゾルを水で薄めるとd工程において除去すべき水量が増大し好ましくない。かくしてa工程には、 $\text{SiO}_2$ 濃度として1.5～8重量%のアルカリ金属珪酸塩水溶液が用いられる。a工程に用いられる活性珪酸の水性コロイド溶液は、珪酸以外の酸根を多量に含有しない場合にはpHが2以上を示すものであり、塩酸、硫酸等の如き他の酸を多量に含有せしめると、アルカリ金属珪酸塩との反応により塩が形成され、反応混合液中のシリカ粒子の円滑な成長の妨げとなり易い。また活性珪酸の水性コロイド溶液のpHが5以上では、この液は安定性に乏しくなり、増粘乃至ゲル化が起り易い。この活性珪酸の水性コロイド溶液は、増粘したものはシリカの核粒子の生成及び成長に適さず、 $\text{SiO}_2$ 濃度についても通常6重量%以上のものは適当でない。 $\text{SiO}_2$ 濃度6重量%以上の活性珪酸のコロイド水溶液は、アルカリ金属珪酸塩の水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することによりつくる方法によつては、その際増粘が著しくなり易いからである。また、活性珪酸の水性コロイド溶液の $\text{SiO}_2$ 濃度が2重量%以下では、反応混合液中水分含量が高くなり、d工程における除去すべき水量が増大し生産効率が低下する。かくしてa工程には、pH2～5、 $\text{SiO}_2$ 2～6重量%の活性珪酸の水性コロイド溶液が用いられる。a工程におけるアルカリ金属珪酸塩に活性珪酸の水性コロイド溶液を添加することを30℃以下で行なうと3 $\mu\text{m}$ 以上の径のコロイダルシリカ粒子を生成させ難く、また、70℃以上で行なうと生成したコロイダルシリカ粒子径が8 $\mu\text{m}$ 以上に成長し、7 $\mu\text{m}$ 以下の径の揃ったコロイダルシリカ粒子からなるシリカゾルが得られない。かくしてa工程において活性珪酸の水性コロイド溶液の添加は30～65℃で行なわれる。

a工程において、アルカリ金属珪酸塩に活性珪酸の水性コロイド溶液を一時に又は短時間に添加すると3 $\mu\text{m}$ 以上の径のシリカ粒子を生成させるこ

とができず、また、生成シリカ粒子の径も揃い難いので、充分な攪拌下に少しずつ徐々に添加する必要がある。添加すべき活性珪酸の水性コロイド溶液の量は、反応混合液中 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が20～40となる量である。モル比が40となるまでに2～12時間を要する如き速度が好ましい。この活性珪酸の水性コロイド溶液全量の添加によつて $\text{SiO}_2$ 濃度として2～6重量%の反応混合液が得られる。反応混合液中のモル比が20以下ではc工程における添加すべき酸の量が増大し、また、モル比40以上では7 $\mu\text{m}$ 以下のシリカゾルを得難い。上記a工程に引き続き、b工程において上記反応混合液をやはり充分な攪拌下に30～65℃で反応を続行させることにより、粒子径3～7 $\mu\text{m}$ の径の揃ったコロイダルシリカ粒子に成長を完結させることができる。この反応の完結は、0.5～2時間程度で終了し、pH8～10.8の液が得られる。

上記a工程とも工程の終了によつては目的とする粒径及び粒径分布を有するコロイダルシリカの反応混合液が得られるが、この液は尚多量のアルカリを含有し、この液を濃縮するのみでは安定なシリカゾルは得られない。b工程で得られた反応混合液には、a工程に用いられたアルカリ金属珪酸塩に由来するアルカリが含まれ、このアルカリ当量の25～75%に相当する当量の酸をc工程において添加することにより、シリカゾルの安定化を妨害する過剰のアルカリを中和して塩に変化させることができる。生成した塩の濃度は600～3000ppm程度であるから、この塩の存在は、d工程におけるゾルの濃縮の際ゾルのゲル化を防いで安定化せしめる作用もする。更に、上記酸の添加によつて、中和されないで残存するアルカリ金属とシリカのモル比を $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比として30～100に調節することができ、3～7 $\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ粒子の安定化に必要な上記モル比に相当するアルカリを尚残存せしめることができる。添加すべき酸の濃度が高過ぎても、また一時に或いは短時間に添加してもゲル化が起り易く、2～20%程度の酸を充分な攪拌下徐々に上記反応混合液に添加するのが好ましい。酸の添加後に30～65℃で熟成する必要があるので、上記酸の添加もほゞ上記温度で行なうのが好ましい。c工程における30～65℃での熟成は、酸の添加による中和反応、粒径及び形状を充分な安定状態に到達させ、

(5)

特公 平 4-55127

9

10

安定なゾルを形成させる作用をする。熟成はやはり充分な攪拌下に行なうのが好ましく、0.5～2時間程度がよい。c工程の終了によつてSiO<sub>2</sub>濃度2～6重量%の安定なシリカゾルが得られる。しかし、このシリカゾルは、このまゝでは特殊な用途を除き製品として用いることができない。このシリカゾルを蒸発法によつて濃縮すると、前記の如く多大の熱量を要するのみならず、液中に存在する塩の濃度がゾルに増粘又はゲル化を起させる程に高まり好ましくない。d工程において、微細多孔性膜を通して水を除去して濃縮すると同時に、水の除去によつて次第にゾルの濃度は高まるので、その安定化を妨げる過剰の酸根とアルカリ金属イオンを除去される水と共にゾルの外へ排出させ、ゾルの安定化に要する量の酸根とアルカリ金属イオンをゾル中に残存せしめることができる。c工程終了後のシリカゾルとしてSiO<sub>2</sub>濃度2～6重量%、SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>Oモル比30～100及び塩の濃度600～3000ppmは上記効率的な微細多孔性膜による濃縮を達成させるための要件である。c工程終了後のゾル中に上記濃度以上の塩が存在すると、ゾルに水を加えて塩濃度を低下させながら濃縮することを要したり、或いはc工程終了後のゾル中の塩濃度が上記濃度以下であるときは、安定化に不足する量の塩をゾルに補給する必要がある、共に効率的でない。d工程における濃縮には、透析膜、逆浸透膜等も用い得るが、濃縮速度が小さい。濃縮速度の大きい限外膜過膜を用いるのが好ましい。d工程における濃縮は、室温～65℃程度で行なうことができる。d工程の終了により、粒径3～7 $\mu$ mのコロイダルシリカをSiO<sub>2</sub>として15～25重量%含有し、SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>Oモル比30～100、塩酸度300～3000ppm、pH8.5～10.0、粘度20CP以下の安定なシリカゾルが得られる。勿論濃縮度の低い段階で終了させることによりSiO<sub>2</sub>として15重量%以下のシリカゾルも得られる。

#### 実施例

##### 実施例 1

攪拌機、コンデンサー及び滴下ロートを備えた6ℓのガラス製反応器にSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.23の市販工業用ナトリウム水ガラスと水とを投入してSiO<sub>2</sub>として3.5重量%の珪酸ナトリウム水溶液600gを調製し、攪拌下加熱して50℃に保った。

別途、希釈珪酸ナトリウム水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより、SiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%、pH2.8の常温の活性珪酸の水性コロイド溶液4400gを調製し、直ちにこれを50℃にある反応器中の珪酸ナトリウム水溶液中へ50℃を保ちながら定量ポンプを用いて6時間を要して添加して反応混合液を生成させた。引き続きこの反応混合液を50℃に保ちながら0.5時間加熱を続けて反応を完結させた。こゝに得られた反応混合液はSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比22.4、pH10.8であつた。次いで50℃のこの反応混合液に、10重量%の硫酸水溶液43.3gを0.5時間を要して添加した後、引き続き50℃で1時間熟成することによりSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%、硫酸ナトリウム濃度1270ppmSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比39.8、pH9.73のシリカゾルを得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をシアーズ滴定法により測定したところ3.8 $\mu$ mであつた。次いで、このシリカゾルをポリサルホン製管状限外膜過膜を使用した市販工業製品の限外膜過膜装置を用いて、常温でSiO<sub>2</sub>濃度約20重量%となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であつた。得られた高濃度のゾルは、測定の結果SiO<sub>2</sub>濃度20.6重量%、SiO<sub>2</sub>/全アルカリNa<sub>2</sub>Oモル比45.3、SiO<sub>2</sub>/滴定法Na<sub>2</sub>Oモル比50.2、硫酸ナトリウム濃度820ppm、シアーズ滴定法による粒子径3.8 $\mu$ m、米国コールター社製の製品名Coulter N<sub>4</sub>Aの装置を用いたレーザー散乱法による粒子径は4.3 $\mu$ mであり、25℃の粘度2.7CPであり、更に安定性について試験したところ、50℃1ヶ月の保存後にも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化が全く認められなかつた。

##### 実施例 2

実施例1に用いられたものと同じ反応器に、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.23の市販工業用ナトリウム水ガラスと水を投入し、SiO<sub>2</sub>として3.5重量%の珪酸ナトリウム水溶液600gを調製し、攪拌下加熱して50℃に保った。別途、希釈珪酸ナトリウム水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより、室温のSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%、pH2.8の活性珪酸の水性コロイド溶液4400gを調製した。直ちに上記活性珪酸の水性コロイド溶液2200gを50℃にある反応器の中の珪酸ナトリウム水溶液中へ50℃を保ちながら定量ポンプを用いて3時間を要して添加して反応混合液を生成させた。次にこの反

(6)

特公 平 4-55127

11

応混合液を50℃から60℃に0.5時間を要して昇温し、さらに残りの活性珪酸の水性コロイド溶液2200gを60℃にある反応混合液中へ60℃を保ちながら定量ポンプを用いて3時間を要して添加した。引き続きこの反応混合液を60℃保ちながら0.5時間加熱を続けて反応を完結させた。ここに得られた反応混合液はSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比22.4、pH10.2であった。次いで、60℃に保った反応混合液に、10重量%の硫酸水溶液46.4gを0.5時間を要して添加した後、引き続き60℃1時間熟成することによりSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%硫酸ナトリウム濃度1350ppm、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比41.7、pH9.69のシリカゾルを得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をシアーズ滴定法により測定したところ4.9μmであった。

次いで、このシリカゾルを実施例1で使用した限外濾過装置を用いて、常温でSiO<sub>2</sub>濃度約20重量%となるまで濃縮した。濃縮中、液は安定であり、極めて円滑であった。得られた高濃度のゾルは測定の結果SiO<sub>2</sub>20.0重量%、SiO<sub>2</sub>/全アルカリNa<sub>2</sub>Oモル比48.1、SiO<sub>2</sub>/滴定法Na<sub>2</sub>Oモル比54.2、硫酸ナトリウム濃度850ppm、シアーズ滴定法による粒子径4.9μm、実施例1記載のレーザー散乱法による粒子径5.2μm/25℃の粘度2.6CPであり、更に安定性について試験したところ、50℃1ヶ月の保存にも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化が全く認められなかった。

### 実施例 3

実施例1に記載の反応器を使用し、これにSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.23の市販工業用ナトリウムと水とを投入してSiO<sub>2</sub>として、3.5重量%の珪酸ナトリウム水溶液600gを調整し、攪拌下加熱して60℃に保った。別途、希釈珪酸ナトリウム水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより、SiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%、pH2.8の常温の活性珪酸の水性コロイド溶液4400gを調整し、直ちにこれを60℃にある反応器の中の珪酸ナトリウム水溶液中へ60℃を保ちながら定量ポンプを用いて6時間を要して添加し、反応混合液を60℃に保ちながら0.5時間加熱を続けて反応を完結させた。ここに得られた反応混合液はSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比22.4、pH10.3であった。次いで、60℃に保った反応混合液に、10重量%の硫酸水溶液51.4gを0.5時間を要して添加した後、引き続き

12

60℃1時間熟成することによりSiO<sub>2</sub>濃度3.0重量%硫酸ナトリウム濃度1470ppm、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比44.8、pH9.65のシリカゾルを得た。このシリカゾルのシリカ粒子径をシアーズ滴定法により測定したところ6.0μmであった。

次いで、このシリカゾルを実施例1で使用した限外濾過装置を用いて、常温でSiO<sub>2</sub>濃度約25重量%となるまで濃縮した。濃縮中液は安定であり、極めて円滑であった。得られた高濃度のゾルは測定の結果SiO<sub>2</sub>25.1重量%、SiO<sub>2</sub>/全アルカリNa<sub>2</sub>Oモル比52.6、SiO<sub>2</sub>/滴定法Na<sub>2</sub>O62.6、硫酸ナトリウム濃度1310ppm、シアーズ滴定法による粒子径8.0μm、実施例記載のレーザー散乱法による粒子径6.8μm、25℃の粘度8.4CPであり、更に安定性について試験したところ、50℃1ヶ月の保存にも、また室温で1年の保存後にも粘度の変化が全く認められなかった。

### 比較例 1

実施例1における製造方法において、硫酸の添加を行わず、他は実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>3.0重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比22.4、pH10.4の熟成後のシリカゾルを得た。このシリカゾルのシリカ平均粒子径をシアーズ滴定法により測定したところ4.0μmであった。

次いで、このシリカゾルを実施例1と同様に、SiO<sub>2</sub>濃度約20重量%となるまで濃縮した。得られた高濃度のゾルは測定の結果SiO<sub>2</sub>20.1%、SiO<sub>2</sub>/全アルカリNa<sub>2</sub>Oモル比29.6、SiO<sub>2</sub>/滴定Na<sub>2</sub>Oモル比30.2、シアーズ滴定法による粒子径4.0μm、実施例1記載のレーザー散乱法による粒子径7.1μm、25℃の粘度3.3CPであった。

安定性について試験したところ、50℃2日で増粘、ゲル化が起った。

別途、上記方法において、濃縮直前に塩濃度が1270ppmとなるように硫酸ナトリウムの10重量%水溶液を加えてから濃縮することにより、塩濃度80ppmのシリカゾルを得たが、常温放置1ヶ月後に増粘した。

### 比較例 2

実施例1における製造方法において、硫酸の添加に際してナトリウム水ガラスに由来するアルカリ分の全量が中和されるように、10重量%硫酸41.0gを添加し、他は実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>2.9重量%、硫酸ナトリウム濃度3000ppm、



(7)

特公 平 4-55127

13

PH4.7の熟成後のシリカゾルを得たが、1日室温放置後、増粘が起つた。

#### 比較例 3

実施例3における製造方法において、加熱温度60℃を70℃とし、他は実施例3と同様にしてSiO<sub>2</sub>3.0重量%、硫酸ナトリウム濃度1470ppm、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比44.8、pH9.80の熟成後のシリカゾルを得た。このゾルのシリカの粒子径はシアーズ滴定法により測定したところ7.5mμであつた。

実施例1記載のレーザー散乱法による平均粒子径は8.4mμであつた。

#### 発明の効果

上記の如く、蒸発法によらないで限外ろ過法により効率よく濃縮して高濃度シリカゾルを製造するには、適量の塩をゾル中に存在せしめておく必要がある、また7mμ以下の極小粒子径シリカゾルをつくるには、塩を存在せしめる時期として製造過程において一旦7mμ以下のコロイダルシリカ粒

14

子を生成せしめた後でなければならず、更に、7mμ以下の極小粒子径シリカゾルをつくるには反応混液中SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>Oモル比を20~40に設定し、更にこの粒子径のゾルが安定であるためにはモル比を30~100に高めねばならない。本発明の効果は、上記モル比の調節と塩の存在効果を同時に満足させるために反応完結後の反応混合液に酸量添加することによつて効率的製造法を確立したことにある。

更に、本発明の方法によつて得られた高濃度の極小粒子径シリカゾルは、極めて安定であり、これに更にアルカリ金属水酸化物、アンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、水溶性アミン等を加えることによりpH10以上の強アルカリ性の安定なゾルも得られ、また、陽イオン交換樹脂で処理することによりpH4以下の安定なゾルも得られる。

このように種々に変成させたシリカゾルも、前記用途の他各種の用途に更に性能を向上させ得るゾルとして極めて有用である。